

BEST AVAILABLE COPY

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 320 762 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
27.03.1996 Patentblatt 1996/13

(51) Int. Cl.⁶: C07F 17/00

(21) Anmeldenummer: 88120401.0

(22) Anmeldetag: 07.12.1988

(54) Verfahren zur Herstellung einer chiralen, stereorigiden Metallocen-Verbindung

Process for the preparation of a chiral, stereorigid metallocen compound

Procédé pour la préparation d'un composé métallocène chiral stéréorigide

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: 18.12.1987 DE 3742934

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.06.1989 Patentblatt 1989/25

(73) Patentinhaber: HOECHST
AKTIENGESELLSCHAFT
D-65926 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• Rohrmann, Jürgen, Dr.
D-8056 Neufahrn (DE)
• Hermann, Wolfgang, Anton, Prof. Dr.
D-8051 Gigggenhausen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-87/03604

- COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCE DE L'ACADEMIE DES SCIENCES, Band 267, Nr. 6, Serie C, 5. August 1968, Seiten 467-470, Paris, FR; E. MARECHAL et al.: "Préparation et polymérisation cationique du diméthyl di-(indényl-1,1') silane"
- "Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie", achte völlig neu bearbeitete Auflage, Teil 2, 1980, Seiten 223-232, Springer-Verlag, Berlin, DE; U. THEWALT: "Titan-organische Verbindungen"
- J. Organomet. Chem., 232(1982), 233-247
- J. Organomet. Chem., 288(1985), 63-67

EP 0 320 762 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 320 762 B1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von chiralen, stereorigiden Metallocen-Verbindungen von Titan, Zirkon und Hafnium.

Chirale, stereorigide Metallocen-Verbindungen sind zusammen mit speziellen Cokatalysatoren, wie beispielsweise Aluminoxanen, hochaktive stereospezifische Katalysatoren zur Herstellung von hochisotaktischem Polypropylen. Die chiralen Verbindungen können hierbei als Racemat eingesetzt werden, sie dürfen jedoch nicht als meso-Form vorliegen, da diese Form keine Stereospezifität zeigt.

Es besteht Interesse daran, eine Verbindung des Typs $[(CH_3)_2Si(indenyl)_2]ZrCl_2$ für die Polymerisation von 1-Olefinen zu verwenden. Es war jedoch bislang nicht möglich, eine derartige Verbindung in Form des reinen Racemats zu gewinnen. Bei allen Versuchen wurde stets eine Mischung mit der meso-Form erhalten.

In J. Organomet. Chem., 288 (1985) 631 wird die Herstellung eines ethylenverbrückten Zirconocens beschrieben, während in J. Organomet. Chem., 232 (1982) 233 die Synthese eines analogen ethylenverbrückten Titanocens beschrieben wird.

Die dort beschriebenen Verfahren sind präparativ sehr aufwendig und liefern Metallocene, die zum Teil einen sehr hohen Anteil an der unerwünschten meso-Form aufweisen.

Bekannt sind Katalysatoren, welche aus substituierten Mono-, Di- und Tricyclopentadienyl-Koordinationskomplexen von Übergangsmetallen und Aluminoxanen bestehen (vgl. EP-A 129 368). Sie dienen zur Herstellung von Polyolefinen mit definierter Molmasse. Über die Herstellung der Übergangsmetallkomplexe wird in dieser Druckschrift nichts gesagt.

Nunmehr wurde gefunden, daß man silylverbrückte Metallocen-Verbindungen in nahezu reiner racemischer Form erhält, wenn man ein Alkalisalz einer Silylindenylverbindung mit einem Titan-, Zirkon- oder Hafniumhalogenid bei einer tiefen Temperatur umsetzt.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung einer chiralen, stereorigiden Metallocen-Verbindung der Formel I



worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und eine C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppe, eine C_2 - bis C_{20} -Alkenylgruppe, eine C_6 - bis C_{20} -Arylgruppe, eine C_7 - bis C_{20} -Alkylarylgruppe oder eine C_7 - bis C_{20} -Aralkylgruppe bedeuten, Me^2 Titan, Zirkon oder Hafnium ist und X ein Halogenatom bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der Formel II



worin R^1 und R^2 die obengenannte Bedeutung haben und Me^1 ein Alkalimetall ist, mit einer Verbindung der Formel III



worin Me^2 und X die obengenannte Bedeutung haben, bei einer Temperatur von $-78^\circ C$ bis $+25^\circ C$ in einem inerten Lösemittel während 10 bis 1000 min umgesetzt wird.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird eine Silylverbindung der Formel II eingesetzt



In dieser Formel ist Me^1 ein Alkalimetall, vorzugsweise Lithium. R^1 und R^2 sind gleich oder verschieden und bedeuten C_1 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_1 - bis C_6 -Alkyl, C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_6 -Alkenyl, C_6 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_6 - bis C_{12} -Aryl, C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_7 - bis C_{10} -Alkylaryl, C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_7 - bis C_{10} -Aralkyl, insbesondere bedeuten R^1 und R^2 Methyl oder Phenyl. Besonders bevorzugt wird $Li_2[(CH_3)_2Si(indenyl)_2]$ eingesetzt.

Die Verbindung der Formel II wird umgesetzt mit einer Verbindung der Formel III



worin Me^2 Titan, Zirkon oder Hafnium, vorzugsweise Zirkon oder Hafnium, und X ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor, sind. Diese Metallhalogenide werden entweder als solche oder als Solvatkomplexe, beispielsweise mit Tetrahydrofuran, verwendet. Die Lösemittel müssen frei von Feuchtigkeit und Sauerstoff sein.

Die Reaktion wird in einem inerten Lösemittel durchgeführt. Geeignete Lösemittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Toluol, Xylol, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Hexan, Pentan, oder Ether wie beispielsweise Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan. Vorzugsweise werden Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran verwendet.

Die Reaktionstemperatur beträgt $-78^\circ C$ bis $+25^\circ C$, vorzugsweise $-40^\circ C$ bis $0^\circ C$.

EP 0 320 762 B1

Die Reaktionszeit beträgt 10 bis 1000, vorzugsweise 60 bis 180 min.

Die Reaktion wird unter Rühren und in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt.

Die so erhaltenen ansa-Metallocen-Verbindungen der Formel I



worin R¹, R², Me² und X die oben angegebene Bedeutung haben, können aus aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie etherischen oder halogenhaltigen Lösemitteln umkristallisiert werden. Als besonders günstig erwiesen sich Mischungen aus Chloroform und Hexan.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil auf, daß die silylverbrückten Metallocen-Verbindungen in der racemischen Form entstehen und keine oder nur sehr geringe Anteile der meso-Form enthalten. Besonders bei der Verwendung der Komplexe als Katalysatoren, wie zum Beispiel in der Polymerisation von α -Olefinen, ist dies von entscheidender Bedeutung, da nur die racemische, nicht aber die meso-Form Stereoselektivität zeigt. Während z.B. rac-[C₂H₄(indenyl)₂]TiCl₂ hochisotaktisches Polypropylen liefert, erzeugt dessen meso-Form nur ataktisches Polymer.

Alle nachfolgenden Arbeitsoperationen sind in Inertgasatmosphäre unter Verwendung absolutierter Lösemittel durchgeführt worden.

Beispiel 1



Eine Lösung von 18,2 g (63,2 mmol) (CH₃)₂Si(indenyl)₂ in 20 cm³ Diethylether und 30 cm³ Hexan wurde bei Raumtemperatur unter Wasserkühlung langsam mit 52 cm³ (130 mmol) einer 2,5 M Hexan-Lösung von Butyllithium versetzt. Man rührte noch ca. 2 h bei Raumtemperatur und filtrierte den farblosen Niederschlag über eine Glasfritte ab. Nach mehrmaligem Waschen mit Hexan und anschließender Trocknung im Ölpumpenvakuum erhielt man 20,5 g eines farblosen Pulvers, das ca. 85 Gew.-% Li₂[(CH₃)₂Si(indenyl)₂] enthält (Etherat-Komplex; 92 % d.Th.).

Eine Suspension von 5,40 g (11,5 mmol) HfCl₄·2THF in 80 cm³ Diethylether wurde bei -78 °C mit 4,76 g (13,5 mmol) des Dilithiumsalzes versetzt. Man ließ die Reaktionsmischung unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei ab ca. -30 °C eine rasche Gelbfärbung einsetzte. Nach 1 h bei Raumtemperatur wurde die Lösung über eine Glasfritte filtriert. Der orangebraune Rückstand wurde mit insgesamt 30 cm³ Chloroform extrahiert. Die orangefarbene Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Diese wurde bei -35 °C und Zusatz von Hexan vervollständigt. Insgesamt ließen sich 2,0 g (32 %) rac-[(CH₃)₂Si(indenyl)₂]HfCl₂ in Form orangegelber Kristalle isolieren, die sich bei einer Temperatur über 100 °C allmählich zersetzen.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 7,00-7,57 (m, 8, Arom.-H), 6,81 (d, 2, β -C₅H₂), 6,04 (d, 2, α -C₅H₂), 1,11 (s, 6, Si(CH₃)₂).

Beispiel 2



1,35 g (3,60 mmol) ZrCl₄·2THF und 1,40 g (3,96 mmol) Li₂[(CH₃)₂Si(indenyl)₂] wurden in 40 cm³ Diethylether analog Beispiel 1 umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt 350 mg (22 %) rac-[(CH₃)₂Si(indenyl)₂]ZrCl₂ als orange Kristalle, die sich bei einer Temperatur über 130 °C allmählich zersetzen.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 7,04-7,60 (m, 8, Arom.-H), 6,91 (d, 2, β -C₅H₂), 6,08 (d, 2, α -C₅H₂), 1,12 (s, 6, Si(CH₃)₂).

Beispiel 3



Eine Lösung von 4,60 g (13,12 mmol) (CH₃)(C₆H₅)Si(indenyl)₂, hergestellt aus Indenyllithium und Methylphenyldichlorsilan, in 10 cm³ Diethylether und 20 cm³ Hexan wurde bei Raumtemperatur unter Wasserkühlung langsam mit 12 cm³ (30 mmol) einer 2,5 M Hexan-Lösung von Butyllithium versetzt. Man rührte noch 30 min bei Raumtemperatur und entfernte das Lösemittel unter vermindertem Druck. Der hellbraune Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum bei 40 °C getrocknet und in 30 cm³ Hexan aufgenommen. Die bräunliche Suspension wurde über eine Glasfritte filtriert. Der hellbraune Rückstand wurde mit Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhielt 5,25 g eines beigefarbenen Pulvers, das 90 Gew.-% Li₂[(CH₃)(C₆H₅)Si(indenyl)₂] enthält (Etherat-Komplex; 99 % d.Th.).

Eine Suspension von 5,10 g (11,0 mmol) HfCl₄·2THF in 100 cm³ Diethylether wurde bei -78 °C mit 5,25 g (13,0 mmol) des Dilithio-Salzes versetzt. Man ließ die Reaktionsmischung innerhalb 10 h auf Raumtemperatur erwärmen und filtrierte sie über eine Glasfritte ab. Der rotbraune Rückstand wurde mit 60 cm³ Diethylether gewaschen. Die vereinigten orangegelben Filtrate wurden unter vermindertem Druck zur Trockne eingengt. Der verbliebene orangegelbe Rück-

EP 0 320 762 B1

stand wurde in Toluol aufgenommen. Nach dem Filtrieren und Eindampfen in Vakuum erhielt man 3,1 g (47 % d.Th.) rac-[(CH₃)(C₆H₅)Si(indenyl)₂]HfCl₂ als gelbes Pulver.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 6,6-8,1 (m, 13, Arom.-H), 6,8-6,9 (m, 2, β-C₅H₂), 6,10 und 6,16 (2xd, 2, α-C₅H₂), 1,21 (s, 3, SiCH₃).

Beispiel 4

Eine Lösung von 5,60 g (19,4 mmol) (CH₃)₂Si(indenyl)₂ in 100 cm³ THF wurde bei Raumtemperatur unter Wasserkühlung langsam mit 15,5 cm³ (38,7 mmol) einer 2,5 M Hexan-Lösung von Butyllithium versetzt, wobei eine Dunkelrotfärbung einsetzte. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde die so bereitete Lösung des Dilithio-Salzes bei 0 °C zu einer Suspension von 7,20 g (19,0 mmol) ZrCl₄·2THF innerhalb 6 h zugetropft. Man engte den Ansatz bis zur beginnenden Kristallisation ein, ließ noch weitere 2 h rühren und kühlte auf -35 °C. Der orangefarbene Niederschlag wurde auf einer Glasfritte abfiltriert und aus Chloroform umkristallisiert. Man erhielt 1,50 g (17 % d.Th.) rac-[(CH₃)₂Si(indenyl)₂]ZrCl₂ als orangefarbene Kristalle.

Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : BE, DE, FR, GB, IT, NL

1. Verfahren zur Herstellung einer chiralen, stereorigiden Metallocen-Verbindung der Formel I



worin R¹ und R² gleich oder verschieden sind und eine C₁- bis C₂₀-Alkylgruppe, eine C₂- bis C₂₀-Alkenylgruppe, eine C₆- bis C₂₀-Arylgruppe, eine C₇- bis C₂₀-Alkylarylgruppe oder eine C₇- bis C₂₀-Aralkylgruppe bedeuten, Me² Titan, Zirkon oder Hafnium ist und X ein Halogenatom bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der Formel II



worin R¹ und R² die obengenannte Bedeutung haben und Me¹ ein Alkalimetall ist, mit einer Verbindung der Formel III



worin Me² und X die obengenannte Bedeutung haben, bei einer Temperatur von -78 °C bis +25 °C in einem inerten Lösemittel während 10 bis 1000 min umgesetzt wird.

2. Chirale, stereorigide Metallocen-Verbindung der Formel I



worin R¹ und R² gleich oder verschieden sind und eine C₂- bis C₂₀-Alkenylgruppe, eine C₆- bis C₂₀-Arylgruppe, eine C₇- bis C₂₀-Alkylarylgruppe oder eine C₇- bis C₂₀-Aralkylgruppe bedeuten, Me² Titan, Zirkon oder Hafnium ist und X ein Halogenatom bedeutet.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I R¹ und R² Methyl, Me² Zirkonium und X₂ Chlor ist.

Patentanspruch für folgenden Vertragsstaat : ES

1. Verfahren zur Herstellung einer chiralen, stereorigiden Metallocen-Verbindung der Formel I



worin R¹ und R² gleich oder verschieden sind und eine C₁- bis C₂₀-Alkylgruppe, eine C₂- bis C₂₀-Alkenylgruppe, eine C₆- bis C₂₀-Arylgruppe, eine C₇- bis C₂₀-Alkylarylgruppe oder eine C₇- bis C₂₀-Aralkylgruppe bedeuten, Me² Titan, Zirkon oder Hafnium ist und X ein Halogenatom bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der Formel II

EP 0 320 762 B1



worin R¹ und R² die obengenannte Bedeutung haben und Me¹ ein Alkalimetall ist, mit einer Verbindung der Formel III



worin Me² und X die obengenannte Bedeutung haben, bei einer Temperatur von -78 °C bis +25 °C in einem inerten Lösemittel während 10 bis 1000 min umgesetzt wird.

10 Claims

Claims for the following Contracting States : BE, DE, FR, GB, IT, NL

1. A process for the preparation of a chiral, stereorigid metallocene compound of the formula I



in which R¹ and R² are identical or different and denote a C₁- to C₂₀-alkyl group, a C₂- to C₂₀-alkenyl group, a C₆- to C₂₀-aryl group, a C₇- to C₂₀-alkylaryl group or a C₇- to C₂₀-aralkyl group, Me² is titanium, zirconium or hafnium, and X denotes a halogen atom, which comprises reacting a compound of the formula II



in which R¹ and R² have the abovementioned meaning and Me¹ is an alkali metal, with a compound of the formula III



in which Me² and X have the abovementioned meaning, at a temperature of from -78°C to +25°C in an inert solvent for 10 to 1000 minutes.

2. A chiral, stereorigid metallocene compound of the formula I



in which R¹ and R² are identical or different and denote a C₂- to C₂₀-alkenyl group, a C₆- to C₂₀-aryl group, a C₇- to C₂₀-alkylaryl group or a C₇- to C₂₀-aralkyl group, Me² is titanium, zirconium or hafnium, and X denotes a halogen atom.

3. The process as claimed in claim 1, wherein, in the formula I, R¹ and R² are methyl, Me² is zirconium and X₂ is chlorine.

Claim for the following Contracting State : ES

1. A process for the preparation of a chiral, stereorigid metallocene compound of the formula I



in which R¹ and R² are identical or different and denote a C₁- to C₂₀-alkyl group, a C₂- to C₂₀-alkenyl group, a C₆- to C₂₀-aryl group, a C₇- to C₂₀-alkylaryl group or a C₇- to C₂₀-aralkyl group, Me² is titanium, zirconium or hafnium, and X denotes a halogen atom, which comprises reacting a compound of the formula II



in which R¹ and R² have the abovementioned meaning and Me¹ is an alkali metal, with a compound of the formula III



in which Me² and X have the abovementioned meaning, at a temperature of from -78°C to +25°C in an inert solvent for 10 to 1000 minutes.

EP 0 320 762 B1

Revendications

Revendications pour les Etats contractants suivants : BE, DE, FR, GB, IT, NL

- 5 1. Procédé pour la préparation d'un composé métallocène chiral, stéréorigide, de formule I :



10 dans laquelle R¹ et R² sont identiques ou différents et représentent un groupe alkyle en C₁ à C₂₀, un groupe alcényle en C₂ à C₂₀, un groupe aryle en C₆ à C₂₀, un groupe alkylaryle en C₇ à C₂₀ ou un groupe aralkyle en C₇ à C₂₀, Me² représente le titane, le zirconium ou le hafnium et X représente un atome d'halogène, caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de formule II :



15 dans laquelle R¹ et R² ont la signification donnée ci-dessus et Me¹ est un métal alcalin, avec un composé de formule III :



20 dans laquelle Me² et X ont la signification donnée ci-dessus, à une température de -78°C à +25°C, dans un solvant inerte, pendant 10 à 1000 minutes.

- 25 2. Composé métallocène chiral, stéréorigide, de formule I :



30 dans laquelle R¹ et R² sont identiques ou différents et représentent un groupe alcényle en C₂ à C₂₀, un groupe aryle en C₆ à C₂₀, un groupe alkylaryle en C₇ à C₂₀ ou un groupe aralkyle en C₇ à C₂₀, Me² représente le titane, le zirconium ou le hafnium et X un atome d'halogène.

- 35 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans la formule I, R¹ et R² sont le méthyle, Me² est le zirconium et X₂ est le chlore.

40 Revendication pour l'Etat contractant suivant : ES

1. Procédé pour la préparation d'un composé métallocène chiral stéréorigide de formule :



40 dans laquelle R¹ et R² sont identiques ou différents et représentent un groupe alkyle en C₁ à C₂₀, un groupe alcényle en C₂ à C₂₀, un groupe aryle en C₆ à C₂₀, un groupe alkylaryle en C₇ à C₂₀ ou un groupe aralkyle en C₇ à C₂₀, Me² représente le titane, le zirconium ou le hafnium et X représente un atome d'halogène, caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de formule II :



45 dans laquelle R¹ et R² ont la signification donnée ci-dessus et Me¹ est un métal alcalin, avec un composé de formule III :



50 dans laquelle Me² et X ont la signification donnée ci-dessus, à une température de -78°C à +25°C, dans un solvant inerte, pendant 10 à 1000 minutes.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.